

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-183450
(P2003-183450A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	3 D 0 2 3
B 6 0 R 13/02		B 6 0 R 13/02	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/00		5/00	
5/10		5/10	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-390561(P2001-390561)	(71)出願人	000250384 リケンテクノス株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号
(22)出願日	平成13年12月21日(2001.12.21)	(72)発明者	田坂 道久 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 リケンテクノス株式会社内
		(72)発明者	小川 智三 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 リケンテクノス株式会社内
		(74)代理人	100106596 弁理士 河備 健二
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【課題】 多層押出(射出)成形性、耐ブリード性、耐熱変形性(圧縮永久歪み)、耐油性、耐傷付き性に優れる自動車の内外装部材、建築部材又は家電部材用熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【解決手段】 (a)オレフィン系共重合体ゴム100重量部、(b)パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂15~150重量部、(c)有機過酸化物0.01~3重量部、及び(d)エステル系架橋助剤0.01~10重量部を含有する組成物を熔融混練処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) オレフィン系共重合体ゴム100重量部、(b) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂15～150重量部、(c) 有機過酸化物0.01～3重量部、及び(d) エステル系架橋助剤0.01～10重量部を含有する組成物を溶融混練処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 (a) オレフィン系共重合体ゴムが、DSC測定によるポリエチレンの結晶化度が20重量%以下、エチレン含有量が40～70重量%である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 (d) エステル系架橋助剤が多官能性アクリレート化合物又は多官能メタクリレート化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 (e) 共役ジエン系共重合体及び／又はその水添共役ジエン系共重合体1～100重量部を更に含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 (f) 非芳香族系ゴム用軟化剤1～100重量部更に含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項6】 (g) シリコンオイル1～20重量部を更に含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項7】 (h) 無機充填剤1～150重量部を更に含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形加工してなることを特徴とする自動車内外装部材、建築部材、又は家電部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、特に、多層押出成形性、耐ブリード性、耐熱変形性、耐油性、耐傷付き性に優れる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴム弾性を有する軟質材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性及びリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履物、雑貨等の分野で多用されている。

【0003】熱可塑性エラストマーの中でも、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体であるスチレン-ブタジエンブロックポリマー(SBS)やスチレン-イソプレンブロックポリマー(SIS)などのポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れてお

り、加硫ゴムの代替品として広く使用されている。

【0004】また、これらのエラストマー中のスチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合を水素添加したエラストマー組成物は、耐熱老化性(熱安定性)および耐候性を向上させたエラストマーとして、さらに広く多用されている。

【0005】しかしながら、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた熱可塑性エラストマー組成物は、未だゴムの特性、例えば、耐油性、加熱加圧変形率(圧縮永久歪み)や高温時のゴム弾性に問題があり、この点を改良するものとして、上記ブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を架橋させて得られる架橋体が提案されている(例えば、特開昭59-6236号公報、特開昭63-57662号公報、特公平3-49927号公報、特公平3-11291号公報及び特公平6-13628号公報)。

【0006】また、上記公報に開示されている水添ブロック共重合体の架橋組成物は、高温時、特に100℃における圧縮永久歪みが未だに不十分であり、機械強度が低下し易いという問題があり、従来加硫ゴム用途で要求されている性能レベルに到達していないのが現状である。また押出成形では高温時の溶融張力が低いために形状保持性が悪化し、射出成形では成形サイクルが長くなるなど、成形加工面の問題点も多い。

【0007】さらに、上記公報に開示された組成物はいずれも、ショアA硬さで40以上であり、軟化剤の添加量を増量することによって軟化させているが、かかる場合には、成形品表面にベタツキが発生したり、加熱応力下において軟化剤のブリードアウトを生じ、実用上好ましくなく、特に自動車内外装部材の表皮材または芯材において、耐ブリードアウト性に劣るという問題点を含んでいるのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑み、多層押出(射出)成形性、耐ブリード性、耐熱変形性(圧縮永久歪み)、耐油性、耐傷付き性に優れる自動車の内外装部材、建築部材又は家電部材用熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、オレフィン系共重合体ゴムとパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂を特定量の有機過酸化物及びエステル系架橋助剤の存在下に溶融混練処理することにより、柔軟性、耐ブリード性、多層押出(射出)成形性に優れる熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の第1の発明は、(a) オレフィン系共重合体ゴム100重量部、(b) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂15～150重量部、

(c)有機過酸化物0.01~3重量部、及び(d)エステル系架橋助剤0.01~10重量部を含有する組成物を熔融混練処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物である。

【0011】また、本発明の第2の発明は、(a)オレフィン系共重合体ゴムが、DSC測定によるポリエチレンの結晶化度が20重量%以下、エチレン含有量が40~70重量%である本発明の第1の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0012】また、本発明の第3の発明は、(d)エステル系架橋助剤が多官能性アクリレート化合物又は多官能メタクリレート化合物であることを特徴とする本発明の第1又は2の発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0013】また、本発明の第4の発明は、(e)共役ジエン系共重合体及び/又は水添共役ジエン系共重合体1~100重量部を更に含有することを特徴とする本発明の第1~3のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0014】また、本発明の第5の発明は、(f)非芳香族系ゴム用軟化剤1~100重量部更に含有することを特徴とする本発明の第1~4のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0015】また、本発明の第6の発明は、(g)シリコンオイル1~20重量部を更に含有することを特徴とする本発明の第1~5のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0016】また、本発明の第7の発明は、(h)無機充填剤1~150重量部を更に含有することを特徴とする本発明の第1~6のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0017】また、本発明の第8の発明は、本発明の第1~7のいずれかの発明に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形加工してなることを特徴とする自動車内外装部材、建築部材、又は家電部材である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明を構成する成分、製造方法、用途について以下に詳細に説明する。

【0019】1. 熱可塑性エラストマー組成物の構成成分

(1) オレフィン系共重合体ゴム(a)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いるオレフィン系共重合体ゴム成分(a)は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等の α -オレフィンが共重合してなるエラストマーあるいはこれらと非共役ジエンとが共重合してなるオレフィン系共重合体ゴムが挙げられる。

【0020】非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボル

ネン等を挙げることができる。

【0021】このようなオレフィン系共重合体ゴムとしては、具体的には、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン共重合体ゴム、エチレン-1-ブテン-非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体ゴム等のエチレン系共重合体ゴムが挙げられる。

【0022】上記エチレン系共重合体ゴムにおけるエチレン含有量は、40~70重量%が好ましく、より好ましくは45~65重量%である。エチレン含有量が40重量%未満であると機械特性、耐熱性の低下が顕著になり、70重量%を超えると柔軟性を失うと同時にゴム弾性の低下が顕著になる。

【0023】また、オレフィン系共重合体ゴム(a)の、DSC測定によるポリエチレンの結晶化度は、20重量%以下が好ましく、より好ましくは15重量%以下であり、さらに好ましくは1重量%以下である。結晶化度が20重量%を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が低下する。また得られる熱可塑性エラストマー組成物と極性基を有する樹脂との相容性が悪化し、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなり、熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られない。

【0024】ここで、結晶化度は、次の測定方法による値である。

(i) サンプルを重量の分かったアルミパンに入れ、封入前に100Pa以下の圧力下で24時間乾燥する。

(ii) 乾燥後、速やかにサンプル容器全体の重さを測定し加圧密封する。

(iii) DSCのサンプルホルダーにサンプル容器をセットし、10℃/分の昇温速度で230℃まで昇温する。

(iv) 230℃で60分維持し、試料を完全に熔融または緩和させる。

(v) 昇温速度と同一速度(10℃/分)で30℃まで冷却する。

(vi) 等温結晶化過程において生成する結晶の完全度が結晶の生成時期と無関係に一定と仮定して、結晶化熱(ΔH_c)から結晶化度を評価する。

(vii) 結晶化度はHDPE(HJ560:日本ポリケム、比重0.964)の結晶化熱(ΔH_c)を100としてオレフィン系共重合体ゴム(a)の結晶化熱(ΔH_c)を重量%で表記する。

【0025】具体的な成分(a)としては、例えば、Nordel IP 4520(EPDM、DuPont Dow Elastomers社製)が挙げられる。

【0026】(2) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂成分(b)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いるパーオキ

サイド分解型オレフィン系樹脂成分(b)は、得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム分散を良好にし、かつ成形品の外観を良好にすると共に、硬度及び収縮率の調整に効果を有するものである。成分(b)は、パーオキシサイドの存在下に加熱処理することによって熱分解して適度に分子量を減じ、熔融時の流動性が増大するオレフィン系の重合体又は共重合体であり、例えば、アイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の α -オレフィン、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどとの共重合体を挙げることができる。

【0027】上記オレフィン系共重合体のホモ重合体部分のDSC測定による融点は、好ましくは、 T_m が150~167℃、 ΔH_m が25~83mJ/mgの範囲のものである。結晶化度はDSC測定の T_m 、 ΔH_m から推定することができる。 T_m 、 ΔH_m が上記の範囲外では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐油性や100℃以上におけるゴム弾性が改良されない。

【0028】また、成分(b)のメルトフローレート(MFR、ASTM D-1238、L条件、230℃)は、好ましくは0.1~200g/10分、更に好ましくは0.5~100g/10分である。MFRが0.1g/10分未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形性が悪化し、200g/10分を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度が低下する。

【0029】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、15~150重量部であり、好ましくは50~100重量部である。配合量が15重量部未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形性が悪化し、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなる。150重量部を超えると熱可塑性エラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られない。

【0030】(3)有機過酸化物成分(c)
本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いる有機過酸化物成分(c)は、ラジカルを発生せしめ、そのラジカルを連鎖的に反応させて、成分(a)を架橋せしめる働きを有し、同時に成分(b)を分解して熔融混練時の組成物の流動性を増大させてゴム成分の分散を良好にせしめる。成分(c)としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシドヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシドヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオ

キシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド等を挙げることができる。これらのうちで、臭気性、着色性、スコーチ安全性の観点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシドヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシドヘキシン-3が特に好ましい。

【0031】成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、0.01~3重量部、好ましくは0.01~1重量部である。配合量が0.01重量部未満では、架橋を十分達成できず、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が低い。一方、3重量部を超えると、成形性が悪くなる。

【0032】(4)エステル系架橋助剤成分(d)
本発明の熱可塑性エラストマー組成物で用いるエステル系架橋助剤成分(d)は、上記の有機過酸化物(c)による架橋処理に際して、均一かつ効率的な架橋反応を行わせる効果を有す。成分(d)としては、例えば、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールの繰返し単位数が9~14のポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート、2-メチル-1,8-オクタジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレートのような多官能性メタクリレート化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートのような多官能性アクリレート化合物、ビニルブチラート又はビニルスチアレートのような多官能性ビニル化合物を配合することができる。これらは、単独あるいは2種類以上を組み合わせ用いても良い。上記の架橋助剤のうち、多官能性アクリレート化合物または多官能性メタクリレート化合物が好ましく、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トロメチロールプロパントリメタクリレートが特に好ましい。該化合物は、取扱いが容易であると共に、有機過酸化物の可溶化作用を有し、有機過酸化物の分散助剤として働くため、熱処理による架橋が均一かつ効果的になされ、硬さとゴム弾性のバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

【0033】成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、0.01~10重量部であり、好ましくは0.02~2重量部である。配合量が0.01重量

部未満では、架橋を十分達成できず、得られる熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が低くなる。一方、10重量部を超えると、成形性が悪くなる。

【0034】(5) 共役ジエン系共重合体及び／又は水添共役ジエン系共重合体成分(e)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、特に耐熱性を要求する場合には必要に応じて、共役ジエン系共重合体及び／又はその水添共役ジエン系共重合体成分(e)を配合することができる。成分(e)は、共役ジエン系共重合体及び該共役重合体中の共役ジエン系部分

を水素添加または一部水素添加して得られる共重合体であって、以下の(e-1)～(e-3)成分が挙げられる。

【0035】(e-1) 芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体及び／又はその水素添加物

本発明で用いる芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ランダム共重合体としては、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物とのランダム共重合体であって、数平均分子量が好ましくは5,000～1,000,000であり、より好ましくは10,000～350,000であり、多分散度(Mw/Mn)の値が10以下であり、且つ、その共役ジエン部の1,2結合あるいは3,4結合などのビニル結合含有量が5%以上であり、好ましくは20～90%である。5%未満では得られる成形品の感触が硬くなり、本発明の目的に添わない。ここで、成分(e-1)を構成する芳香族ビニル化合物の含有量は、50重量%以下、好ましくは、5～35重量%である。50重量%を超えると得られる成形品の感触が硬くなり、本発明の目的に添わない。

【0036】成分(e-1)における芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、*o*-ブチルスチレン、*α*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0037】芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物は、ランダムに結合しており、コルソフ[I. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., Vol 1 p. 429 (1946)]の方法によりブロック状の芳香族ビニル化合物含量が全結合芳香族ビニル化合物中10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるのが好ましい。また、該共重合体の水素添加物は、共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0038】成分(e-1)の具体例としては、スチレン・ブタジエンランダム共重合体(SBR)、水素添加スチレン・ブタジエンランダム共重合体(HSBR)を挙げることができる。本発明においては、SBR、HSBRを単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0039】(e-2) 芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体及び／又はその水素添加物

成分(e-2)は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体及び該ブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体である。例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-A等の構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体及びその水添ブロック共重合体である。

【0040】上記(水添)ブロック共重合体(以下、(水添)ブロック共重合体とは、ブロック共重合体、及び／又は、水添ブロック共重合体を意味する。)は、芳香族ビニル化合物を5～60重量%、好ましくは、20～50重量%含む。

【0041】芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAは好ましくは、芳香族ビニル化合物のみから成るか、または芳香族ビニル化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と(水素添加された)共役ジエン化合物(以下、(水素添加された)共役ジエン化合物とは、共役ジエン化合物、及び／又は、水素添加された共役ジエン化合物を意味する)との共重合体ブロックである。

【0042】(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは好ましくは、(水素添加された)共役ジエン化合物のみから成るか、または(水素添加された)共役ジエン化合物50重量%以上、好ましくは70重量%以上と芳香族ビニル化合物との共重合体ブロックである。

【0043】これらの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックA、(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBのそれぞれにおいて、分子鎖中の芳香族ビニル化合物または(水素添加された)共役ジエン化合物の分布は、ランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの)、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せであってもよい。

【0044】芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAあるいは(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBが2個以上ある場合には、それぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0045】(水添)ブロック共重合体を構成する芳香

族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択され、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0046】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおけるミクロ結合は任意に選ぶことができる。ブタジエンブロックにおいては、1, 2-ミクロ構造が下限は1%以上、好ましくは5%以上、更に好ましくは10%以上、上限は95%以下、好ましくは80%以下、更に好ましくは75%以下である。

【0047】成分(e-2)の水添ブロック共重合体における水添率は、任意に選択することができ、未水添ブロック共重合体の特性を維持しながら耐熱劣化性を向上させる場合には、共役ジエンに基づく脂肪族二重結合を下限は3%以上、好ましくは5%以上、更に好ましくは7%以上、より更に好ましくは9%以上、上限は85%未満、好ましくは80%未満、更に好ましくは75%未満、より更に好ましくは60%未満水添することが好ましい。また、水添後の1, 2-ビニル結合が0.5~1.2%が好ましく、より好ましくは10%未満、更に好ましくは5%以下、より更に好ましくは3%以下である。

【0048】また、耐熱劣化性及び耐候性を向上させる場合には80%以上、好ましくは90%以上水添することが推奨される。また、ポリイソプレンブロックにおいては、該イソプレン化合物の70~100重量%が1, 4-ミクロ構造を有し、かつ該イソプレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0049】上記した構造を有する本発明に供する水添ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは5,000~1,500,000であり、より好ましくは10,000~550,000、さらに好ましくは50,000~400,000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは、2以下である。水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。なお、本発明における分子量はGPCにより、分子量が既知であるポリスチレンを基準として求めた値である。従って、該値は相対的な値であり、絶対値ではなく、さらに、基準サンプル、装置、データ処理方法等GPCの各条件により $\pm 30\%$ 程度のばらつきが有り得る。

【0050】ブロック共重合体の溶液粘度(5%トルエン溶液、77°F、ASTM D-2196)の範囲は、5~500cpsが好ましく、より好ましくは20

~300cpsである。

【0051】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラー型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体が得られる。

【0052】上記(水添)ブロック共重合体の具体例としては、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体(SIS)、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-エチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEEP S)、部分水添スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBBS)等を挙げることができる。本発明においては、該(水添)ブロック共重合体は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0053】(e-3)共役ジエン化合物ブロック共重合体及び又は/その水素添加物

本発明で用いる共役ジエン化合物ブロック共重合体及び又は/その水素添加物としては、例えば、ブタジエンのブロック共重合体、ブタジエンのブロック共重合体を水素添加して得られる結晶性エチレンブロックと非晶性エチレン-ブテンブロックを有するブロック共重合体(CEBC)等が挙げられる。本発明においては、共役ジエン化合物ブロック共重合体及び又は/その水素添加物物は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0054】成分(e)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~100重量部であり、特に好ましくは1~50重量部未満である。配合量が1重量部未満では、添加効果が見られない。特に1~50重量部未満の範囲では、柔らかく表面のベタツキのない、柔軟性と表面性のバランスに優れ、特に好ましい。一方、100重量部を超えると、成形性が悪くなる。

【0055】(6)非芳香族系ゴム用軟化剤成分(f)本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、必要に応じて、非芳香族系ゴム用軟化剤成分(f)を配合することができる。成分(f)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を挙げることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせた混合物であって、パラフィン炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものはパラフィン系、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区

別されている。

【0056】本発明の成分(f)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。成分(f)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に適している。また、液状もしくは低分子量の合成軟化剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、低分子量

ポリイソブチレン等が挙げられる。
【0057】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20~50000cSt、100℃における動的粘度が5~1500cSt、流動点が-10~-15℃、引火点(COC)が170~300℃を示すのが好ましい。さらに、重量平均分子量が100~2,000のものが好ましい。

【0058】成分(f)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~100重量部であり、好ましくは1~15重量部である。配合量が1重量部未満では、改良効果がなく、100重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしやすく、剥離や変形及びフローマークが成形品に生じ易くなる。

【0059】(7)シリコンオイル成分(g)
本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、必要に応じて、シリコンオイル成分(g)を配合することができる。成分(g)は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いた成形品の表面粘着性を改善する効果を発揮する。成分(g)としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、あるいは他の有機基を含む変性シリコンオイル等を挙げることができる。シリコンオイルの重量平均分子量は、5,000~50,000が好ましく、より好ましくは10,000~20,000である。重量平均分子量が5,000未満では、ブリードアウトが顕著になる。50,000以上では、分散不良が発生し機械特性が悪化する。また、シリコンオイルの粘度は、23℃で100~2,000cStが適切である。

【0060】成分(g)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~20重量部が好ましく、より好ましくは2~10重量部である。20重量部を超えて配合しても、特に更なる改善は少なく、ブリードアウトが顕著になる。

【0061】(8)無機充填剤成分(h)

本発明の熱可塑性エラストマー組成物においては、必要に応じて、無機充填剤成分(h)を配合することができる。成分(h)は、熱可塑性エラストマー組成物から得られる成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する

効果のほか、増量による経済上の利点を有する。成分(h)としては、緑泥石、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、珪藻土、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、カーボンブラック、ガラス繊維、中空ガラスバルーン、炭素繊維、チタン酸カルシウム繊維、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)等が挙げられる。これらのうち、緑泥石、炭酸カルシウム、タルクが特に好ましい。

【0062】成分(h)の配合量は、配合する場合は、成分(a)100重量部に対して、1~100重量部が好ましく、より好ましくは20~80重量部である。配合量が、100重量部を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなって柔軟性が失われ、ゴムの感触の製品が得られなくなる。

【0063】(9)その他の成分(i)

なお、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、上記の成分の他に、さらに必要に応じて、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤等を含有することも可能である。ここで、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。酸化防止剤は、上記の成分(a)~(h)の合計100重量部に対して、0~3,0重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~1.0重量部である。

【0064】2. 熱可塑性エラストマー組成物の製造

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記成分(a)~(d)、又は必要に応じて成分(e)~(i)を加えて、各成分を同時にあるいは任意の順に加えて溶融混練することにより製造することができる。

【0065】溶融混練の方法は、特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、適度なL/Dの二軸押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等を用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。ここで、溶融混練の温度は、好ましくは160~220℃である。

【0066】3. 熱可塑性エラストマー組成物の用途

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ポリオレフィン樹脂またはスチレン系樹脂等との多層押出(射出)成形性、耐ブリード性、耐熱変形性(圧縮永久歪み)、耐油性、耐傷付き性に優れるため、トリム、グラスランチ

チャンネル、ウェザーストリップ、モールなどの自動車内装部材、目地、窓枠などの建築部材又は家電部材の表皮材または芯材に使用できる。

【0067】

【実施例】本発明を以下の実施例、比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、本発明で用いた物性の測定法及び試料を以下に示す。

【0068】1. 物性測定方法

(1) 比重: JIS K 7112に準拠し、測定を行なった。

(2) 硬度: JIS K 6253に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。

(3) 引張強さ: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。(室温及び100℃で測定)

(4) 100%伸び応力: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

(5) 破断伸び: JIS K 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

(6) 体積変化率: JIS K 6258に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。ガソリンを使用し、室温×72時間の重量変化を測定した。

(7) 圧縮永久歪み(CS%): JIS K 6262に準拠し、試験片は6.3mm厚さプレスシートを使用した。25%変形の条件にて、100℃×22時間で測定した。

(8) 押出成形性: 50mm×1mmのシートを押出成形し、ドロダウニング、表面外観や形状を観察し、次の基準で評価した。

○: 良い

×: 悪い

(9) 射出成形性: 130mm×130mm×2mmのシートを射出成形し、その外観を目視により観察し、フローマーク、ヒケ発生の有無を次の基準で評価した。

○: 良い

×: 悪い

(10) 耐ブリード性: 折り曲げてクリップで固定した

押出シートを室温と110℃の雰囲気中で168時間放置し、低分子量物のブリード及びブルーミングの有無を目視により観察し、次の基準で評価した。

○: 良い

×: 悪い

【0069】2. 実施例及び比較例において用いた試料
(1) オレフィン系共重合体ゴム(a): Nordel IP 4520 (EPDM; Dupont Dow Elastomers社製) エチレン含有量: 50重量%、結晶化度: 1%以下

(2) パーオキサイド分解型ポリプロピレン成分

(b): PP-BC8 (商標; 日本ポリケム株式会社製)、結晶化度: Tm 166℃、△Hm 82mJ/mg、MFR 1.8g/10分

(3) 有機過酸化成分(c): パーヘキサ25B (商標; 日本油脂株式会社製)

(4) 架橋助剤成分(d): TMPT (Trimethylol Propane Trimethacrylate; 新中村化学株式会社製) 分子量: 338

(5) SBSブロック共重合体成分(e): VECTOR 2518 (商標; DEXCO POLYMERS社製) スチレン含有量: 30重量%

溶液粘度 75cps (5%トルエン溶液、77°F、ASTM D-2196)

(6) 軟化剤成分(f): ダイアナプロセスオイル PW-90 (商標; 出光興産株式会社製)

(7) シリコンオイル成分(g): SH200 (東レダウコーニングシリコン製)、粘度 1000cSt

(8) 炭酸カルシウム成分(h): NS400 (商標; 三共精粉株式会社製)

(9) ヒンダードフェノール/フォスファイト/ラクトン系複合酸化防止剤成分(i): HP2215 (商標; チバスペシャリティケミカルズ製)

【0070】実施例1~3及び比較例1~6

表1及び表2に示す量の各成分を用い、L/Dが47の二軸押出機に投入して、混練温度180℃、スクリュウ回転数350rpmで熔融混練をして、ペレット化した。次に、得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、夫々の試験に供した。評価結果を表1及び表2に示す。

【0071】

【表1】

			実施例		
			1	2	3
成分組成	成分 (a) EPDM	重量部	100	100	100
	成分 (b) PP	重量部	65	65	65
	成分 (c) Peroxide	重量部	0.05	0.05	0.05
	成分 (d) TMPT	重量部	0.10	0.10	0.10
	成分 (e) SBS	重量部	0	10	10
	成分 (f) PW90	重量部	0	5	5
	成分 (g) Silicon oil	重量部	0	0	3
	成分 (h) CaCO ₃	重量部	65	65	65
	成分 (i) Antioxidant	重量部	0.4	0.4	0.4
評価結果	比重成分		1.09	1.08	1.08
	硬度成分		60	56	56
	引張強さ (室温)	MPa	5.5	6.7	5.6
	引張強さ (100℃)	MPa	1.0	1.3	1.2
	100%応力	MPa	2.1	2.3	2.0
	破断伸び	%	460	520	490
	体積変化率 (耐熱リソ)	%	-28	-35	-33
	C S % (100℃、22hr 後)	%	65	53	55
	押出成形性		○	○	○
	射出成形性		○	○	○
	耐ブリード性		—	○	○

【0072】

* * 【表2】

			比較例					
			1	2	3	4	5	6
成分組成	成分 (a) EPDM	重量部	100	100	100	100	100	100
	成分 (b) PP	重量部	10	160	65	65	65	65
	成分 (c) Peroxide	重量部	0.05	0.05	0	3.5	0.05	0.05
	成分 (d) TMPT	重量部	0.10	0.10	0.10	0.10	0	12
	成分 (e) SBS	重量部	0	0	0	0	0	0
	成分 (f) PW90	重量部	0	0	0	0	0	0
	成分 (g) Silicon oil	重量部	0	0	0	0	0	0
	成分 (h) CaCO ₃	重量部	65	65	65	65	65	65
	成分 (i) Antioxidant	重量部	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
評価結果	比重成分		1.11	1.08	1.09	1.10	1.09	1.10
	硬度成分		47	95	50	75	58	72
	引張強さ (室温)	MPa	2.7	8.9	5.1	2.1	4.8	4.2
	引張強さ (100℃)	MPa	—	2.5	—	1.2	0.5	0.4
	100%応力	MPa	—	2.7	0.2	—	3.1	1.4
	破断伸び	%	80	430	280	70	120	170
	体積変化率 (耐熱リソ)	%	-45	-18	-50	-23	-25	-21
	C S % (100℃、22hr 後)	%	88	95	98	45	83	81
	押出成形性	—	×	×	×	×	×	×
	射出成形性	—	×	○	○	×	○	×
	耐ブリード性	—	—	—	—	—	—	—

【0073】表1及び表2より明らかなように、実施例1～3は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物である。任意成分である成分(e)～(h)の有無にかかわらず、いずれの熱可塑性エラストマー組成物も良好な性状を示した。

【0074】一方、比較例1及び2は、成分(b)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分(b)が少ないと、機械特性が低下し、成形性が悪化する。成分(b)が多いと、硬くなりすぎ、押出成形性が悪化する。比較例3及び4は、成分(c)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分(c)が少ないと、耐油性、耐熱性、成形性が悪化し、成分(c)が多いと、機械特性が低下し、成形性が悪化する。比較例5及び6 ※

※は、成分(d)の配合量を本発明の範囲外にしたものである。成分(d)が少ないと、効率的な架橋が行なわれず、機械特性、耐熱性、成形性が悪化し、成分(d)が多いと、機械特性、成形性が損なわれる。

40

【0075】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ポリオレフィン樹脂またはスチレン系樹脂等との多層押出(射出)成形性、耐ブリード性、耐熱変形性(圧縮永久歪み)、耐油性、耐傷付き性に優れるため、トリム、グラスランチャンネル、ウェザーストリップ、モールなどの自動車内装部材、目地、窓枠などの建築部材又は家電部材の表皮材または芯材に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C O S K	5/14	C O S K	5/14
C O S L	9/00	C O S L	9/00
	83/04		83/04

F ターム(参考) 3D023 BA01 BE01
4J002 AC084 BB12X BB14X BB15W
BP014 CH023 DA019 DE079
DE139 DE239 DG049 DJ009
DJ019 DJ039 DJ049 DJ059
DL009 EA018 EA028 EC079
EH077 EK026 EK036 EK046
EK056 EU197 FA049 FD146
FD153 FD157 GL00 GM00
GN00